

## Japanese Patent Application Laid-Open No. 26840/1973

(JP-48-26840A)

What is claimed is:

1. A polyoxymethylene-based self-extinguishable mold material, which is characterized in that it comprises, relative to the total amount of the mold material, 5 to 15% by weight of a finely dispersed red phosphorus and 1 to 40% by weight of glass fibers.

2. A self-extinguishable mold material according to claim 1, which is characterized in that the polyoxymethylene comprises an oxymethylene copolymer comprising 0.1 to 30 mol% of a comonomer.

3. A self-extinguishable mold material according to claims 1 and 2, which is characterized in that the finely dispersed red phosphorus is adjusted so as to be neutral or basic.

4. A self-extinguishable mold material according to claims 1 to 3, which is characterized in that the glass fibers are preliminary treated with an adhesive or a binder and/or the length of each fiber is 0.01 to 1 mm.

5. A process for producing a self-distinguishable mold material recited in claims 1 to 4, which is characterized in that, relative to the total amount of the mold material to be produced, 5 to 15% by weight of a finely divided red phosphorus and 1 to 40% by weight of glass fibers are mixed into molten polyoxymethylene in a melt-kneader or a screw extruder, in some

cases, in an atmosphere of nitrogen.

6. A process according to claim 5, which is characterized in that an alkali is added to the red phosphorus before or during the mixing in such an amount as to adjust the red phosphorus to neutral or basic.

7. A process according to claims 5 and 6, which is characterized by the use of the red phosphorus impregnated with a solid substance which is evaporable and melts at 50 to 120°C.

8. A process according to claims 5 to 7, which is characterized by the use of the red phosphorus impregnated with 25 to 75% by weight of trioxane or caprolactam.

9. A process according to claim 5, which is characterized in that the glass fibers are used in the form of short glass fibers or cut glass fibers.

10. A process according to claim 5, which is characterized in that the glass fibers are mixed in the form of endless fibers.

① 日本国特許庁  
公開特許公報

①特開昭 48-26840  
③公開日 昭48.(1973) 4.9  
②特願昭 47-80055  
②出願日 昭46.(1971) 8.11  
審査請求 未請求

(全3頁)

庁内整理番号

②日本分類

67/4 45  
6660 48  
6660 48

2511D11  
2511A211,11  
2511A261,4

優先権主張

ドイツ国1971年 8 月 11 日

特許法第8条  
(ただし書の規定)  
による特許出願

昭和47年 8 月 11 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿 後記号なし

1. 発明の名称 <sup>自己消化性</sup>自己消化性の、ガラス繊維を用いて強化されたポリオキシメチレン成形材料
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 10
3. 発明者  
住所 ドイツ国67000ルードウイツヒスハーフェン  
氏名 ・クラニツヒシュトラッセ9  
アルブレヒト・ヒルト (外4名)
4. 特許出願人  
住所 ドイツ国67000ルードウイツヒスハーフェン  
氏名 ・カール・ゴッツシューストラッセ58  
(名称) (908) パーザイツシエ・アニリン・ウント・ソーダ  
・ファブリク・アクチエンゲゼルシャフト  
代表者 フリードリッヒ・レーミツシュ  
同 クラウス・ヤンツェル  
国籍 ドイツ国
5. 代理人  
住所 東京都港区芝西久保三丁目24番地 双葉ビル  
氏名 弁理士 (6404) 小 林 正 雄  
〒106 電話 557-9791

明 細 書

発明の名称

自己消化性の、ガラス繊維を用いて強化されたポリオキシメチレン成形材料

特許請求の範囲

- (1) 成形材料の全重量に対し5〜15重量%の微細に分散された赤燐、ならびに成形材料の全重量に対し1〜40重量%のガラス繊維を含有することを特徴とする、ポリオキシメチレンを基礎とする自己消化性の成形材料。
- (2) ポリオキシメチレンが0.1〜30モル%のコモノマーを含有するオキシメチレン共重合体から成ることを特徴とする、特許請求の範囲外1項に記載の自己消化性の成形材料。
- (3) 混入された微細に分散された赤燐が中性又は塩基性に調整されていることを特徴とする、特許請求の範囲外1項及び外2項に記載の自己消化性の成形材料。

(4) ガラス繊維がのり又は固着媒体を用いて予備処理されており、そして(又は)0.01〜1mmの繊維の長さを有することを特徴とする、特許請求の範囲外1項ないし外3項に記載の自己消化性の成形材料。

(5) 製造すべき成形材料の全重量に対し5〜15重量%の微粉砕された赤燐ならびに製造すべき成形材料の全重量に対し1〜40重量%のガラス繊維を、場合により真空雰囲気下に、混練機又はスクリーン押出機の中で熔融ポリオキシメチレンに混入することを特徴とする、特許請求の範囲外1項ないし外4項に記載の自己消化性の成形材料の製法。

(6) 赤燐に、これを中性又は塩基性に調整するために必要な量のアルカリを混入前又は混入中に加えることを特徴とする、特許請求の範囲外5項に記載の方法。

(7) 蒸留可能でかつ50〜120℃で熔融する固体物質を用いて含浸された赤燐を用いることを特徴とする、特許請求の範囲外5項及び外6項

に記載の方法。

- (8) トリオキサン又はカプロラクタム25~75重量%を用いて含浸された赤燐を用いることを特徴とする、特許請求の範囲第5項ないし第7項に記載の方法。
- (9) ガラス繊維を短いガラス繊維又は切断されたガラス繊維の形で使用することを特徴とする、特許請求の範囲第5項に記載の方法。
- (10) ガラス繊維を無端繊維の形で混入することを特徴とする、特許請求の範囲第5項に記載の方法。

#### 発明の詳細な説明

ポリオキシメチレンはその良好な機械的特性のため価値の高い成形品の製造に用いられ、ますます多く金属の製作材料に代用されている。しかしポリオキシメチレンの可燃性が欠点であり、これにより一般的使用が制限される。

ドイツ特許第1544700号公開公報によれば、ポリオキシメチレン材料に磷酸アンモニ

- 3 -

重量%のガラス繊維を含有するポリオキシメチレン成形材料により、前記課題が解決されることを見出した。

この種の成形材料は著しく良好な機械的特性により優れており、さらにASTM規格D435-63の意味において自己消火性である。

ここに注意すべきことは、注塑樹脂ならびに熱可塑性樹脂及び発泡人造物質において、燃焼防止の目的で赤燐を加えることは技術水準にとつてすでに知られていることである。しかし赤燐が、加熱に際してガス状で可燃のホルムアルデヒドに分解するポリオキシメチレンにおいて、しかも混入されたガラス繊維の存在下に自己消火性を与えることはきわめて予想外である。

本発明によればポリオキシメチレンとしてオキシメチレン単独重合物ならびに共重合物が考慮される。後者は0.1~50モル%のコモノマーの割合を有してよい。コモノマーとしては特に環状エーテル又はアセタールならびにこれらの混合物が考慮される。

赤燐は普通には $P_2O_5$ 生成のため、粒子の表面ではやがてすれば酸性に反応する。従つて赤燐

特開昭48-26840 (2)

ウムを添加することによりこの欠点を防ぐことが公知である。しかしこの添加物を加えたポリオキシメチレン材料の燃焼性は、自己消火性でないため不満足である。実際には自己消火性である非金属の製作材料が要求される。

さらにガラス繊維を用いて強化されたポリオキシメチレンは、特に価値の高い機械的特性を多く有する。しかしこのガラス繊維を用いて強化されたポリオキシメチレンは、強化されないポリオキシメチレンよりもさらに不満足な燃焼性を示す。なぜならば珪酸塩の骨組はランプのしんの作用により灰の広がりを促進するからである。

本発明の目的は、一方において機械的価値の高い特性を多く有し、他方において自己消火性であるポリオキシメチレン材料を創製することである。

本発明者らは、成形材料の全重量に対し5~15重量%、好ましくは7~10重量%の微細に分散された赤燐、ならびに成形材料の全重量に対し1~40重量%、好ましくは15~35

- 4 -

をアルカリ処理により中性又はわずかな塩基性に調整することが好ましい。好ましくは赤燐に、混入前又は混入中に10~4000 ppm、特に100~1500 ppmの炭酸ナトリウムを配合により結晶ソーダ( $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ )の形で加える。

危険なく<sup>加工</sup>混入を行なうためには、50~120℃の融点を有しかつ蒸留可能である固体物質を用いて赤燐を被覆することが好ましい。この種の物質としては特にトリオキサン又はカプロラクタムが考慮され、これらはトリオキサンと燐もしくはカプロラクタムと燐の混合物に対し24~75重量%の量で加えられてよい。

ガラス繊維は無端繊維(ロービング)の形か又は短繊維(切断されたガラス繊維)の形であつてよい。これはのり又は固着媒体を用いて処理されていてもよい。

ポリオキシメチレンへの添加物の混入は通常その融点より高い温度、特に180~220℃で行なわれる。この際普通の混練機械ならびに単一又は二軸スクリー混練機を用いることが

- 5 -

できる。簡単な混練機又は単軸スクリーを用いる場合には、短いガラス繊維を用いることが好ましい。混練要素を備えた二軸スクリー機械においてはガラス繊維を無端繊維の形で供給することができる。

#### 実施例 1

脱ガス装置を備えた二軸スクリー混練機に、供給スクリーを通して毎時 80 kg の粒状ポリオキシメチレン（ブタンジオール-1,4-ホルマール 3% を含有する共重合体）を供給する。別個に窒素雰囲気下に毎時 トリオキサンと赤燐との混合物（混合比 50 : 50）24 kg 及び結晶ソーダ（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）0.250 kg を混練スクリーに供給する。脱ガス部分を通してさらに毎時 40 kg のガラス繊維ひも状体をスクリーに入れる。混合は 180 ~ 200 °C で行なわれる。この際 トリオキサンは溜去され、さらに脱ガス部分を通過して吸引される。こうして ASTM-D-635-63 による自己消火性である赤色の粒状物 125 kg が得られる。

#### 実施例 4

実施例 3 と同様に操作し、ただし短いガラス繊維 30 g の代わりにその 25 g を用いる。自己消火性の重合体材料 82 g が得られる。

#### 実施例 5

実施例 3 と同様に操作し、ただし短いガラス繊維 30 g の代わりにその 20 g を用いる。得られる混合物（76 g）は自己消火性である。

出願人 バ・ディッシー・アエリン・ウント・ソーダ  
・ファブリク・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小林 正 雄

#### 実施例 2

実施例 1 と同様に操作し、ただし毎時次ぎのものを用いる。

粒状ポリオキシメチレン	80 kg
焼-トリオキサン（50 : 50）混合物	122 kg
結晶ソーダ（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）	0.150 kg
ガラス繊維ひも状体	58.4 kg

得られる材料（毎時 121 kg）は ASTM-D-635-63 の試験に際して同様に自己消火性である。

#### 実施例 3

実験室用混練機中で、

粒状ポリオキシメチレン	61 g
トリオキサンと赤燐との混合物	18 g
結晶ソーダ（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）	150 mg 及び
短いガラス繊維	30 g

からの混合物を溶解し、そして 190 °C で充分混合する。得られた生成物（85 g）は ASTM-D-635-63 により自己消火性である。

#### 5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 願 書 圖 本	1 通
(3) 委任状及び訳文	各 1 通
(4) 優先権証明書及び訳文	各 1 通

#### 6. 前記以外の発明者

住 所	ドイツ国 6700 ルー・ドウィツヒスハーフェン・メーリケシュトラセ 10
氏 名	ブルーノ・ザンダー
住 所	ドイツ国 6703 リムブルガー・ホーフ・マツクスブルクシュトラセ 8
氏 名	ウィリー・ヒルト
住 所	ドイツ国 6700 ルー・ドウィツヒスハーフェン・ホムブルガー・シュトラセ 10
氏 名	フーゴ・フックス
住 所	ドイツ国 6800 マンハイム・トウロムシュトラセ 3
氏 名	フランツ・シュミット

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出 願 国 ドイツ国  
出 願 日 西暦 1971 年 8 月 11 日  
出 願 番 号 P 21 40 1956

公開番号	分類	出願日	個所	誤	正
昭 48-26300	25(5) K 221.2 25(1) D 71 62 C 622	昭 47.7.26	出願日	46(1971)8.6	47(1972)7.26
昭 48-26806	19 F 2 48 D 97 92(5) B 0	昭 47.8.11	同	46(1971)8.12	47(1972)8.11
昭 48-26812	21 B 3 21 B 4	昭 47.8.7	同	同	47(1972)8.7
昭 48-26816	22 C 4	昭 47.8.1	同	同	47(1972)8.1
昭 48-26820	23 D 1 23 D 2 48 B 0	昭 47.8.11	同	同	47(1972)8.11
昭 48-26825	24 F 0 24 H 4 24 C 011 24 C 012	"	同	46(1971)8.11	同
昭 48-26838	25(1) C 111.8 25(1) A 271.11	昭 47.1.20	同	46(1971)8.12	47(1972)1.20
昭 48-26840	25(1) D 11 25(1) A 211.11 25(1) A 261.4	昭 47.8.11	同	46(1971)8.11	47(1972)8.11
昭 48-26843	25(5) A 3 122 C 0 122 C 3	"	同	同	同
昭 48-26848	25(5) E 11 25(5) E 01 25(9) A 1	昭 47.3.28	同	46(1971)3.29	47(1972)3.28
昭 48-26850	25(5) E 21	昭 47.8.3	同	46(1971)8.11	47(1972)8.3
昭 48-26855	25(5) K 111 25(5) K 32 12 A 211 25(5) K 31	昭 47.2.1	同	同	47(1972)2.1
昭 48-26856	25(5) K 111 25(5) K 32 12 A 211 25(5) K 3 1	"	同	46(1971)8.12	同
昭 48-26861	25(5) K 5 25(5) K 6	昭 47.3.21	同	同	47(1972)3.21
昭 48-26863	25(5) M 0 25(5) G 5 25(5) D 3	昭 47.8.3	同	46(1971)8.11	47(1972)8.3
昭 48-26883	26(1) B 2	昭 47.3.28	同	46(1971)8.12	47(1972)3.28
昭 48-26884	26(3) B 112.1 26(3) A 272.113 13(9) G 421.1	昭 47.7.13	同	46(1971)7.13	47(1972)7.13
昭 48-26890	26(3) F 116.2 26(3) F 123	昭 47.8.11	同	46(1971)8.12	47(1972)8.11